⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　平3－146679

⑤Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号
C 23 F 1/26		7179－4K
A 61 C 8/00	Z	7108－4C
A 61 F 2/28		7603－4C
A 61 L 27/00	L	6971－4C
	M	6971－4C
B 24 B 1/00		8813－3C

㊸公開　平成3年(1991)6月21日

審査請求　未請求　請求項の数 2　（全8頁）

㊹発明の名称　チタンもしくはチタン基合金製生体修復部材及びその表面処理法

㉑特　願　平1－282570

㉒出　願　平1(1989)10月30日

⑫発明者　川原　春幸　大阪府守口市東光町1丁目28
⑫発明者　野村　裕　神奈川県茅ケ崎市茅ケ崎511－3－201
⑫発明者　塚本　精一　神奈川県高座郡寒川町岡田982－2
⑪出願人　川原　春幸　大阪府守口市東光町1丁目28
⑪出願人　東邦チタニウム株式会社　東京都港区港南2丁目13番31号
⑭代理人　弁理士　松野　英彦

明　細　書

1．発明の名称

チタンもしくはチタン基合金製生体修復部材及びその表面処理法

2．特許請求の範囲

1．チタンもしくはチタン基合金製生体修復部材の少なくとも埋入部表面を酸処理によって平均孔径1～10μm、平均深さ0．5～5μmの不定形の微細な凹みを設けて成るチタンもしくはチタン基合金製生体修復部材。

2．上記酸処理が前処理として1～6wt％濃度のフッ化水素酸（HF）水溶液に上記埋入部表面を30秒～3分間浸漬処理をすること、続いて後処理として1～6wt％濃度のフッ化水素酸水溶液と1～10wt％濃度の過酸化水素（H_2O_2）液との混合水溶液に10～60秒浸漬処理をすることよりなる請求項1記載のチタンもしくはチタン基合金製生体修復部材の表面処理法。

3．発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

本発明は歯科、外科等の医療分野に於て用いるチタンもしくはチタン基合金製生体修復部材、とりわけインプラント部材、例えば人工関節、骨接合部材、人工骨、人工歯根、義歯等の改良に関する。

（従来の技術）

生体内に埋設される上記生体修復部材の表面と生体組織との界面に於ける初期接着は部材表面の性状によって異なる。即ち、凹凸のない鏡面の場合は骨との結合力が低く当該組織による部材の支持が不充分である。之に対して凹凸をもった粗面の場合は骨が細隙内に侵入・増殖して微少投錨効果（マイクローアンカーリング）を得ることができ、部材の骨内支持が強力なものとなる。また比較的早期に必要な初期接着強度が得られる。この意に於て修復部材の表面に粗面加工を行なう技術は従来より採用されてきた所である。すなわち、最も一般的な方法として機械加工による素肌のまゝか部材の表面にプラズマ溶射による粗面加工を

行なうことがなされてきた。しかし、前者の 合の欠点としては金属製加工具（切削、研磨用等）からの異種金属が部材表面に転移して生体組織を汚染することが挙げられ、後者の場合は加工工程が複雑で加工費も嵩む。このような点に鑑み特開昭55－120864によって金属製修復部材表面に10nm～1000nm（0.01μm～1μm）の超微細毛孔を形成する試みが提案されたが、このような超微細毛孔を形成する加工技術は極めて面倒複雑でコスト高となり、また細胞との結合力も必ずしも充分ではない、と云う問題をなお残している。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は凡そ上記問題点の除去に鑑みなされたもので、チタンもしくはチタン基合金製生体修復部材の表面と骨組織との微少投錨効果を確立するためには細胞の初期部材の表面接着が優れた粗面構造を作成する必要がある。しかもその粗面構造の作成方法は簡易で生産性が良く安価である上に面粗度をコントロールし易い生体修復部材並びにその表面処理法をこゝに提供せんとするものである。

（課題を解決するための手段）

本発明はチタンもしくはチタン基合金製生体修復部材の少なくとも埋入部表面を酸処理によって平均孔径1～10μm、平均深さ0.5～5μmの不定形の微細な凹みを設けて成るチタンもしくはチタン基合金製生体修復部材に関する。本発明はまた、上記酸処理が前処理として1～6wt％濃度のフッ化水素酸（HF）水溶液に上記埋入部表面を30秒～3分間浸漬処理をすること、続いて後処理として1～6wt％濃度のフッ化水素酸水溶液と1～10wt％濃度の過酸化水素（H_2O_2）液との混合水溶液に10～60秒浸漬処理をすることよりなるチタンもしくはチタン基合金製生体修復部材の表面処理法に関する。

（作用）

前処理としてのフッ化水素酸（HF）水溶液はチタンもしくはチタン基合金製生体修復部材の表面酸化膜はもとより加工工程中に受けた異種金属の汚染を十分に洗浄化し得ると共に後記の限定条件のものを用いることによって平均孔径1～10μm、平均深さ0.5～5μmの不定形の微細な凹みを多設することができる。またHF濃度、浸漬時間の調整により上記孔径、深さを可変して面粗度をコントロールすることが可能である。HFの濃度を1～6wt％の範囲のものとするのは1％未満の場合は孔径が1μmに達せず、6％を超えると逆に大きくなって10μmを超えてしまうからである。而して平均孔径が1μm未満の場合は細胞の接着力が低くなり、10μmを超えると組織細胞（その大きさは10～100μmと云われている）より大きくなる場合があり、この場合は細胞が凹みの谷底に付着して山部を跨がないので接着強度が十分に得られないと云う理由による。平均深さが0.5～5μmの範囲である理由は0.5μmを下廻る時は骨と部材間における投錨効果が減少し、5μmを上廻る場合は投錨力はあがるものの凹みの稜線部にシャープエッジや尖鋭とげが出来易く、組織刺戟性（発展的には発癌のトリガーとなる）が出てくるからである。浸漬時間を30秒～3分としたのは、30秒未満の場合は凹みの深さが浅すぎて処理前の汚染層を十分に除去しきれない傾向があり、3分を超えると凹みの深さが深くなりすぎて前記したようにシャープエッジや尖鋭とげが多くなるためである。

後処理としてのHF及びH_2O_2混合水溶液浸漬は前処理によって形成された微細な凹みに発現するシャープエッジ、尖鋭とげをなめらかにする作用をなす。後の実施例でも述べる如くこの混合水溶液に代ってH_2O_2水溶液単味の場合はシャープエッジ、尖鋭とげの平滑化に役立たない。H_2O_2の濃度を1～10wt％としたのは、1wt％未満の場合はHF単味と同じ程度の効果、即ちシャープエッジ、尖鋭とげの除去作用が不充分であり、10wt％を超えると孔径を大としてしまい新しいシャープエッジ、尖鋭とげが発現し易い傾向となるからである。浸漬時間を10～60秒としたのは10秒に満たないときは効果が不充分であり、逆に60秒より長くなるとシャープエッジ、尖鋭

とげが現われてくるからである。

（実施例）

以下に本発明の実施例を比較例及び実験例ともども表１に示す。

（以下余白）

（表 1）

試料No.及び属性	表面処理内容	表面粗さ測定結果 測定距離0.25mm Rz(μm)	表面粗さ測定結果 測定距離0.25mm Rmax(μm)	表面粗さ測定結果 測定距離0.80mm Rz(μm)	表面粗さ測定結果 測定距離0.80mm Rmax(μm)	電子顕微鏡観察結果（なお数値は凹みの孔径（差し渡し内径）を示す）	目視観察結果
比較例1	表面処理前の試料	0.3	0.6	0.6	2.1	研削面に打痕、クレバス、あるいは隠蔽された穴がある。	一見鏡面（多少打痕有り）
比較例2	4%HF 1分間 後処理なし	1.3	2.9	2.4	3.5	2μm～3μmのピットが多く見られるが、シャープエッジや尖鋭とげがある。	銀灰色（やや黄ばみ）
実施例1	4%HF 30秒間、4%HF+8%H_2O_2 後処理 15秒間	1.4	2.6	2.5	3.2	2μm～5μmのピットが多く見られ、シャープエッジが若干あるが尖鋭とげはない。	銀白色
実施例2	4%HF 1分間、4%HF+8%H_2O_2 後処理 15秒間	1.3	2.6	2.4	3.3	2μm～5μmのピットが多く見られ、シャープエッジや尖鋭とげはない。	銀白色
実施例3	4%HF 2分間、4%HF+8%H_2O_2 後処理 15秒間	1.8	3.2	2.9	4.8	2μm～10μmのピットが多く見られ大きなピットの中に1~3μmの小さなピットが見られる。シャープエッジ、尖鋭とげはない	銀白色
実施例4	2%HF 1分間、4%HF+8%H_2O_2 後処理 15秒間	1.4	3.4	2.4	3.4	1μm～3μmのピットが多く見られシャープエッジが若干みられる。	銀白色
実施例5	8%HF 1分間、4%HF+8%H_2O_2 後処理 15秒間	2	4.2	3	4.5	2μm～10μmのピットが多く見られ、大きなピットの中に2~5μmの小さなピットが見られる。シャープエッジ、尖鋭とげは若干みられる。	銀白色
実験例1	4%HF 1分間、8%H_2O_2 後処理 1分間	1	1.8	2	3.3	0.5μm～4μmのピットが多く見られるが、シャープエッジがある。尖鋭とげもある。	銀灰色（やや黄ばみ）
実験例2	4%HF 1分間、8%H_2O_2 後処理 15秒間	1.1	1.9	2.6	3.6	0.5μm～4μmのピットが多く見られるが、シャープエッジがある。尖鋭とげもある。	銀灰色（やや黄ばみ）

(註)
1．測定距離とは試料の幅方向についての測定に関与した距離を示す。
2．Ｒｚとは各測定距離内の凹みの山部を５ケ、谷部を５ケ、合せて１０ケの凹みの深さの平均値を示す。
3．Ｒｍａｘとは各測定距離内の凹みの深さの最大値を示す。
4．比較例１，２は従来公知の技術の試料を示す。
5．実験例１，２は後処理としてH_2O_2単独使用の例を示す。
6．凹みの孔径は添付の電子顕微鏡写真より割り出したものである。

表1の結果を添付図面代用の電子顕微鏡写真(以下単に写真と略す)を参照しながら表1の順について説明する;

(1) 鏡面仕上げのまゝの無処理の比較例1のものは写真1の如くショット打痕、クレバス(この他写真外であるが隠蔽穴)があり、結合組織の接着を考慮した際不適である。

(2) 比較例1のものをHF処理をしたものは写真2の如く酸蝕による多くのピットが発現するが、孔縁がシャープエッジ(白い稜線部)をなしており組織への刺戟性を考慮する時、望ましくない。

(3) 実施例1の如く比較例2のHF処理時間を1/2とし、これに続いて$HF+H_2O_2$の混合液に浸漬したものは写真3のようにシャープエッジが大部分とれて(白い稜線部がボヤけてきている)尖鋭とげはない。

(4) 実施例2の如く比較例2のHF処理と同一条件とし続いて上記混合液処理を行なったものは写真4の如くシャープエッジ、尖鋭とげは不在でベストモードを示している。

(5) HF処理を実施例2の2倍時間かけて実施例2と同一の混合液処理を行なった実施例3のものは写真5の如くピット孔径が約2倍に増大すると共に大きなピットの中に小さな(1～3μm)のピットが認められシャープエッジ、尖鋭とげが殆どない。

(6) HFの濃度を前実施例の1/2とし同じ混合液処理をした実施例4のものは写真6に示す如く孔径の変化は小さい。シャープエッジ、尖鋭とげは若干あるがこの程度では心配に値しない。

(7) HFの濃度を実施例1～3の2倍にし混合液処理を同じにした実施例5のものは写真7の如く概ね実施例4のものと同じ所見である。

(8) 後処理液としてH_2O_2水溶液単独を用い後処理時間を1分とした実験例1のものは写真8の如く孔径が減少しこれと共に多くのシャープエッジ、尖鋭とげの発現がみられる。

(9) 実験例1の後処理液を用い後処理時間を15秒とした実験例2のものは写真9より明らかなように実験例1とほゞ同様な所見となっている。

(10) 実施例1～5に於て、HFの濃度もしくは浸漬時間を変えることによってピットの孔径(面粗度)を変えることが出来る。

以上を更にまとめると;

a) HF処理によって平滑な表面が酸蝕されて多数のピットが形成され、続いてHFとH_2O_2との混合液による後処理によって上記ピットの稜線が平滑にされるも、HFの濃度が低過ぎてもくシャープエッジ、尖鋭とげが復元する傾向にある。

b) 後処理液としてHFを含まずH_2O_2単独の場合は何故かシャープエッジ、尖鋭とげの消去に役立たない。

c) 前処理のHFの濃度、処理時間の調整により、ピットの孔径を変えられる。

d) 本発明法の後処理液を用いた場合、銀灰色の素地色は全て銀白色に輝いて見ばえが良好である。

(発明の効果)

本発明は叙述より理解されたように、チタンもしくはチタン基合金製生体修復部材の埋入部表面に酸処理による平均孔径1～10μm、平均深さ0.5～5μmの不定形の微細な凹みを多設することによって、結合組織の当該表面に対する接着強度が優れ且つ見ばえの良い特徴を付与し得たものであり、またその酸処理も前処理として通常のフッ化水素酸による酸蝕を行ない、これに後続して後処理として同フッ化水素酸と過酸化水素との混合液による処理をすればよいので方法的にも簡易で生産性がよく且つ前処理としてのHFの濃度もしくは処理時間を変えることにより表面粗さを変えることが出来る…等の優れた利益がある。

4. 図面の簡単な説明

添付図面代用写真1～9は表1の試料の順に対応する生体修復部材の表面性状を示す電子顕微鏡写真を示す。

出願人　川原春幸
出願人　東邦チタニウム株式会社
代理人　弁理士86235) 松野英彦

写真 1

写真 2

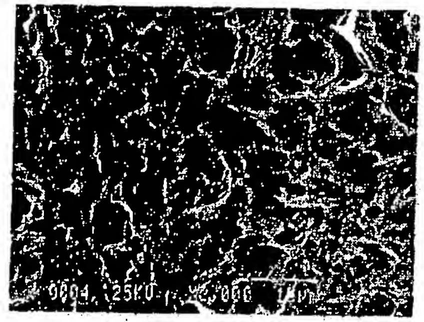


写真 3

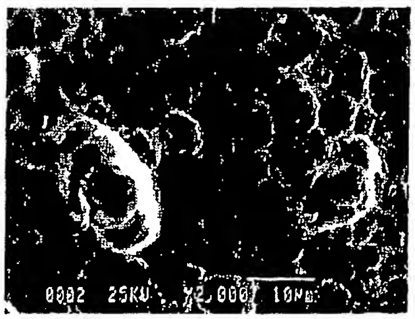


写真 4

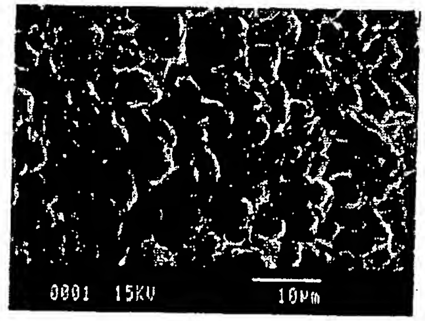


写真 5

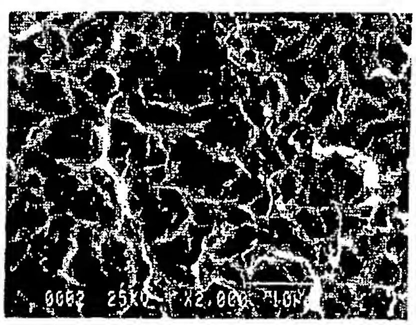


写真 6

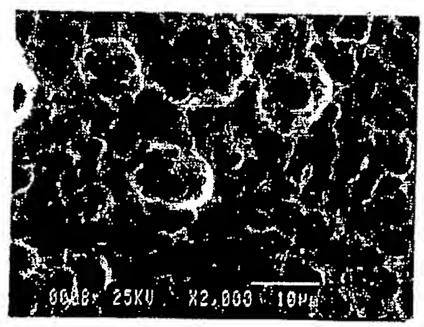


写真 7

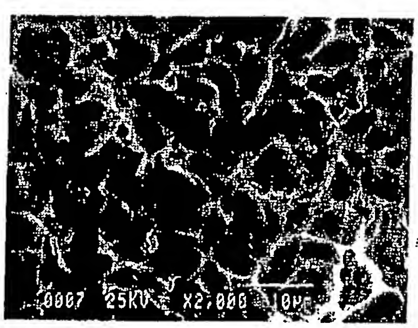
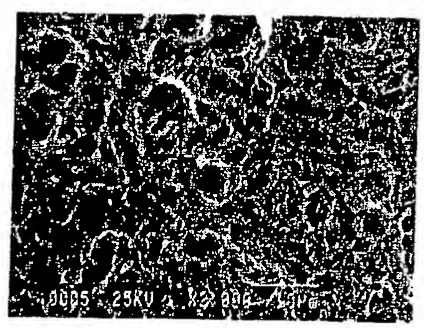


写真 8



写 真 9

手続補正書（方式）

平成2年7月5日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1．事件の表示

平成1年特許願第282570号

2．発明の名称

チタンもしくはチタン基合金製生体修復部材及びその表面処理法

3．補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府守口市東光町1丁目28

氏名 川 原 春 幸

住所 東京都港区港南2丁目13番31号

名称 東邦チタニウム株式会社

代表者 八 島 舜 一

特許庁 2.7.7

4．代理人 〒550

住所 大阪市西区京町堀1-12-14(天真ビル)

氏名 弁理士(6235) 松 野 英 彦

☎ 06-443-4990·7559

5．補正命令の日付

平成2年2月27日（発送日）

6．補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄及び「図面」．

7．補正の内容

（1）「図面の簡単な説明」を別紙の通り補正する．

（2）別紙の通り図面の連続番号を「第1図～第9図」と補正する．

8．添付書類の目録

（1）図面の簡単な説明（補正） 1通

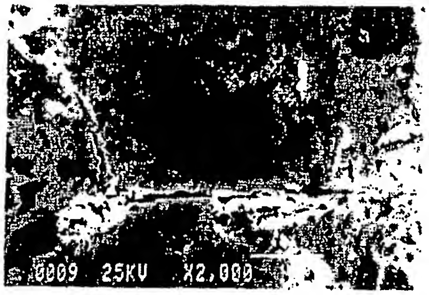
（2）図面「第1図～第9図」（補正） 1通

－以上－

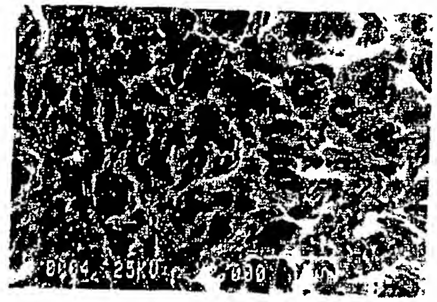
4．図面の簡単な説明（補正）

第1図は旋面仕上げのままの無処理の比較例1の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第2図は比較例2の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第3図は実施例1の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第4図は実施例2の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第5図は実施例3の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第6図は実施例4の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第7図は実施例5の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第8図は実験例1の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）、第9図は実験例2の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真（×2000）である。

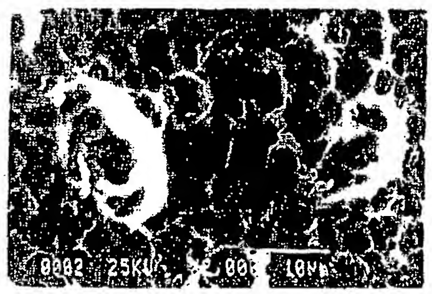
第1図



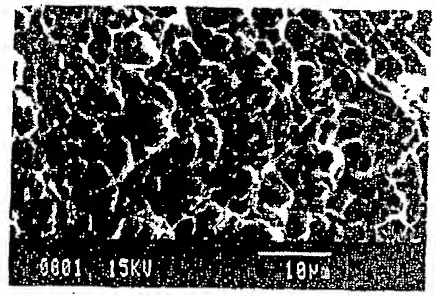
第2図



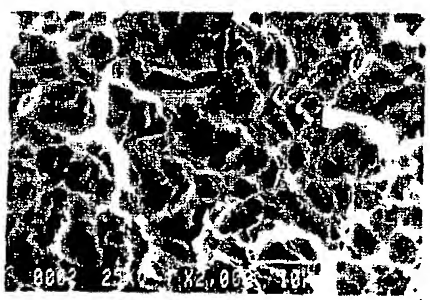
第3図



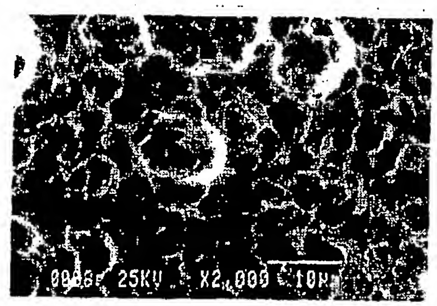
第4図



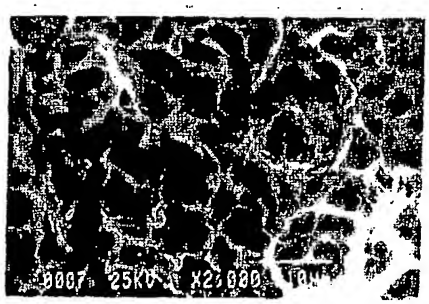
第5図



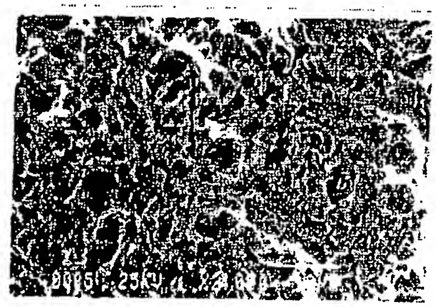
第6図



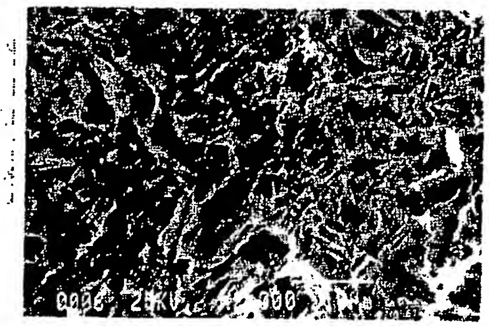
第7図



第8図



第 9 図



[Translator's Note. An amendment to this document was filed on 5 July 1990. This amendment has two effects. First, it replaces the entire as-filed section entitled, "4. Brief Description of the Drawings", with amended text. Second, it replaces the entire as-filed set of photographs (Figures 1 to 9) with another set of photographs. I have seamlessly incorporated the amendments into the following translation.]

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Titanium or titanium alloy biorepair member and method for treating the surface thereof

2. Claims

1. Titanium or titanium alloy biorepair member wherein at least the surface of the embedded portion of the titanium or titanium alloy biorepair member is provided by means of acid treatment with irregularly shaped microscopic depressions having an average diameter of 1 to 10 μm and an average depth of 0.5 to 5 μm.

2. Method for treating the surface of the titanium or titanium alloy biorepair member according to Claim 1, wherein the aforesaid acid treatment comprises a pretreatment in which the surface of the aforesaid embedding portion is dipped in 1 to 6 weight% aqueous hydrofluoric acid (HF) solution for 30 seconds to 3 minutes followed by a posttreatment comprising dipping for 10 to 60 seconds in an aqueous mixed solution of 1 to 6 weight% aqueous hydrofluoric acid solution and 1 to 10 weight% hydrogen peroxide (H_2O_2) solution.

3. Detailed Description of the Invention

Technical Field

This invention relates to the titanium and titanium alloy biorepair members used in medicine for, e.g., dental surgery and surgery. More particularly, this invention relates to improvements in implant members, for example, artificial joints, bone fixation devices, artificial bone, artificial dental roots, false teeth, and so forth.

Prior Art

The initial adhesion across the interface between living tissue and the surface of the aforesaid biorepair members when embedded in the tissue varies as a function of the properties of the surface of the member. When, for example, the surface is a mirror surface lacking elevations and depressions, the bonding strength to bone is weak and the member will not be adequately supported by the tissue. When on the other hand the surface is a rough surface presenting elevations and depressions, the bone will infiltrate into and grow in the microvalleys, which generates a microanchoring effect that results in strong support of the member within the bone. Furthermore, the

necessary initial adhesive strength develops relatively rapidly in this case. Against this background, technology for roughening the surface of the repair member has already entered into use. The most general roughening methods have been mechanical roughening of the bare surface and roughening by plasma metal spray. One drawback to the mechanical processes is biotissue contamination by the foreign metal that transfers to the member surface from the metal processing tools (cutting, polishing, etc.). The plasma metal spray processes are compromised by their operational complexity and high cost. In an attempt to deal with these issues, Japanese Patent Application Laid Open [Kokai or Unexamined] Number Sho 55-120864 [120,864/1980] has proposed the formation of ultrafine, 10 nm to 1,000 nm (0.01 μm to 1 μm) pores in the surface of metal repair members. However, the processing technology for forming these ultrafine pores is very costly, tedious, and complex. Moreover, the bonding force with cells is still not always adequate.

Problems to Be Solved by the Invention

This invention was developed in order to solve the problems described above. In order to establish a microanchoring effect between bone tissue and the surface of a Ti or Ti alloy biorepair member, a roughened structure must be formed that provides an excellent initial adhesion between cells and the surface of the member. Another object of the present invention is a biorepair member in which such a roughened structure can be fabricated by a simple, highly productive, and inexpensive procedure and whose surface roughness can be easily adjusted. An additional object of the present invention is a method for treating the surface of the subject biorepair member.

Means Solving the Problems

The present invention relates to a titanium or titanium alloy biorepair member wherein at least the surface of the embedded portion of the titanium or titanium alloy biorepair member is provided by means of acid treatment with irregularly shaped microscopic depressions having an average diameter of 1 to 10 μm and an average depth of 0.5 to 5 μm. The invention additionally relates to a method for treating the surface of a titanium or titanium alloy biorepair member, wherein the aforesaid acid treatment comprises a pretreatment in which the surface of the aforesaid embedding portion is dipped in 1 to 6 weight% aqueous hydrofluoric acid (HF) solution for 30 seconds to 3 minutes followed by a posttreatment comprising dipping for 10 to 60 seconds in an aqueous mixed solution of 1 to 6 weight% aqueous hydrofluoric acid solution and 1 to 10 weight% hydrogen peroxide (H_2O_2) solution.

Function

The use of an aqueous hydrofluoric acid solution as the pretreatment functions to thoroughly remove the oxide film present on the surface of Ti and Ti alloy biorepair members and to remove the foreign metal contaminants picked

up during processing operations. In addition, the use of the specific conditions described above functions to provide a large number of irregularly shaped microscopic depressions with an average diameter of 1 to 10 μm and an average depth of 0.5 to 5 μm. Moreover, the depression size and depth can be changed, and hence the surface roughness can be adjusted, by varying the HF concentration and dipping time. The bases for specifying a range of 1 to 6 weight% for the HF concentration are as follows: pore sizes ≥ 1 μm cannot be reached at below 1%, while large pore sizes in excess of 10 μm are produced when 6% is exceeded. The adhesive strength to cells is low when the average pore size is below 1 μm. At pore sizes larger than 10 μm, the pore can be larger than the tissue cells, which are from 10 to 100 μm in size. As a result, the cells will stick at the bottom of the depressions and cannot straddle the ridges between depressions, leading to an inadequate adhesive strength. The bases for specifying an average depth in the range from 0.5 to 5 μm are as follows: the anchoring effect between the bone and biorepair member is low at an average depth below 0.5 μm; an average depth in excess of 5 μm, although providing a high anchoring effect, tends to result in the appearance of sharp spines and sharp edges at the ridge lines between depressions, which can cause tissue irritation (possibly a trigger for cancer). The bases for specifying a dipping time of 30 seconds to 3 minutes are as follow: the depressions are too shallow at below 30 seconds, which strongly impairs satisfactory removal of the contaminating layer present prior to treatment; the depressions become too deep at times in excess of 3 minutes, which leads to the formation of large numbers of sharp edges and sharp spines as described above.

Dipping in a mixed aqueous solution of HF and H_2O_2 in the posttreatment functions to smooth the sharp edges and sharp spines that appear at the microscopic depressions produced during the pretreatment. As the examples given below will show, the use of an aqueous solution of only H_2O_2 instead of the mixed aqueous solution is ineffective for smoothing these sharp edges and sharp spines. The bases for specifying a hydrogen peroxide concentration of 1 to 10 weight% are as follows: at below 1 weight% the effect is substantially identical to that of HF alone, i.e., inadequate removal of the sharp edges and spines; exceeding 10 weight% functions to increase the pore diameter and thus has a pronounced tendency to create new sharp edges and spines. The bases for specifying a dipping time of 10 to 60 seconds are as follows: inadequate effects are obtained at below 10 seconds, while times above 60 seconds cause the appearance of sharp edges and spines.

Examples

Working examples of the present invention and comparative examples are reported in Table 1 below.

Table 1.

sample no. and classification	nature of surface treatment	measurement results for surface roughness				results of analysis of the electron micrograph (the numerical values refer to the pore diameter of the depression (inside crosswise diameter))	results of visual inspection
		measurement distance = 0.25 mm		measurement distance = 0.80 mm			
		Rz (μm)	Rmax (μm)	Rz (μm)	Rmax (μm)		
Comparative Example 1	specimen prior to surface treatment	0.3	0.6	0.6	2.1	bruising, crevices, and occluded pores appeared on the polished surface	apparent mirror finish (some bruising)
Comparative Example 2	4% HF, 1 minute no posttreatment	1.3	2.9	2.4	3.5	large numbers of 2 μm ~ 3 μm pits are observed, sharp edges and sharp spines occur	silver gray (slightly yellowed)
Example 1	4% HF, 30 seconds posttreatment: 15 seconds, 4% HF + 8% H_2O_2	1.4	2.6	2.5	3.2	large numbers of 2 μm ~ 5 μm pits are observed, some sharp edges occur, sharp spines are absent	silver gray
Example 2	4% HF, 1 minute posttreatment: 15 seconds, 4% HF + 8% H_2O_2	1.3	2.6	2.4	3.3	large numbers of 2 μm ~ 5 μm pits are observed, sharp edges and sharp spines are absent	silver gray
Example 3	4% HF, 2 minutes posttreatment: 15 seconds, 4% HF + 8% H_2O_2	1.8	3.2	2.9	4.8	large numbers of 2 μm ~ 10 μm pits are observed, 1 ~ 3 μm small pits are seen in the large pits, sharp edges and sharp spines are absent	silver gray
Example 4	2% HF, 1 minute posttreatment: 15 seconds, 4% HF + 8% H_2O_2	1.4	3.4	2.4	3.4	large numbers of 1 μm ~ 3 μm pits are observed, some sharp edges are observed	silver gray

(Table 1 is continued on the next page)

Table 1. Continued from previous page.

sample no. and classification	nature of surface treatment	measurement results for surface roughness				results of analysis of the electron micrograph (the numerical values refer to the pore diameter of the depression (inside crosswise diameter))	results of visual inspection
		measurement distance = 0.25 mm		measurement distance = 0.80 mm			
		Rz (µm)	Rmax (µm)	Rz (µm)	Rmax (µm)		
Example 5	8% [sic] HF, 1 minute posttreatment: 15 seconds, 4% HF + 8% H_2O_2	2	4.2	3	4.5	large numbers of 2 µm ~ 10 µm pits are observed, 2 ~ 5 µm small pits are seen in the large pits, some sharp edges and sharp spines are seen	silver gray
Experimental Example 1	4% HF, 1 minute posttreatment: 1 minute, 8% H_2O_2	1	1.8	2	3.3	large numbers of 0.5 µm ~ 4 µm pits are observed, sharp edges and also sharp spines occur	silver gray (slightly yellowed)
Experimental Example 2	4% HF, 1 minute posttreatment: 15 seconds, 8% H_2O_2	1.1	1.9	2.6	3.6	large numbers of 0.5 µm ~ 4 µm pits are observed, sharp edges and also sharp spines occur	silver gray (slightly yellowed)

Notes to the table.

1. The measurement distance refers to the distance over which the measurement is taken along the length[1] of the sample.
2. Rz refers to the mean depression depth for 5 ridges and 5 valleys for a total of 10 depressions within the measurement distance.
3. Rmax refers to the maximum depression depth over the measurement distance.
4. Comparative Examples 1 and 2 refer to prior-art specimens.
5. Experimental Examples 1 and 2 cover the use of H_2O_2 by itself in the posttreatment.
6. The pore sizes of the depressions were determined using the appended electron micrographs.

[1] Translator's Note. Due to poor legibility, I cannot clearly determine if the measurement distance runs along the length or along the width of the sample.

The results in Table 1 will now be analyzed in the same order as in Table 1 with reference to the electron micrographs (abbreviated below simply as photographs) appended herewith.

(1) The specimen in Comparative Example 1 was an untreated specimen that presented with a mirror finish. As shown in Photograph 1,[2] it suffered from shot bruising and crevices (also from occluded pores although this is outside the area of the photograph) and thus was unacceptable in terms of adhesion to connective tissue.

(2) As shown in Photograph 2, the specimen afforded by HF treatment of the specimen of Comparative Example 1 presented a large number of pits as a result of the acid corrosion; however, the pore edges took the form of sharp edges (white ridge lines). This made this specimen unacceptable in terms of tissue irritation.

(3) In Example 1, the specimen was treated using one-half the HF treatment time of Comparative Example 2 and was then immersed in HF + H_2O_2 mixed solution. As shown in Photograph 3, in the resulting specimen the sharp edges have been largely eliminated (the white ridge lines have faded) and sharp spines are not present.

(4) In Example 2, the specimen was treated with HF using the same conditions as in Comparative Example 2 and was then treated with the mixed solution as in Example 1. As shown in Photograph 4, neither sharp edges nor sharp spines are present, and this example thus represents the best mode.

(5) In Example 3, the specimen was treated with HF for twice as long as in Example 2 and then treated with the mixed solution using the same conditions as in Example 2. As shown in Photograph 5, the pit diameters were approximately twice as large and small (1 ~ 3 μm) pits were observed in the large pits. Sharp edges and sharp spines were almost entirely absent.[3]

(6) The specimen in Example 4 was obtained using one-half the HF concentration of Example 3 and the same mixed solution treatment as in Example 3. As shown in Photograph 6, there is little variation in pore size. Some sharp edges and sharp spines are present, but not to a problematic degree.

(7) The specimen in Example 5 was obtained using twice the HF concentration as in Examples 1 to 3, but the same mixed solution treatment.

---

2 Translator's Note. The pre-amendment electron micrographs were labelled Photographs 1-9, while the post-amendment micrographs are labelled Figures 1-9. The text, however, has not been amended to reflect this change.

3 Translator's Note. There is a slight conflict here in that the results for Example 3 in Table 1 state that the sharp edges and spines are absent, not "almost entirely absent". This conflict occurs in the Japanese source document itself and is not an artifact of the translation process.

As shown in Photograph 7, almost the same results were obtained as in Example 4.

(8) The specimen in Experimental Example 1 was prepared using an aqueous solution of H_2O_2 by itself as the posttreatment solution and using a posttreatment time of 1 minute. As demonstrated in Photograph 8, the resulting specimen had a diminished pore size and presented a large number of sharp edges and sharp spines.

(9) The specimen in Experimental Example 2 used the same posttreatment solution as in Experimental Example 1 while using a posttreatment time of 15 seconds. As shown in Photograph 9, the resulting specimen was substantially the same as in Experimental Example 1.

(10) The pore size (surface roughness) of the pits could be varied in Examples 1 to 5 by varying the HF concentration and dipping time.

The preceding observations can be summarized as follows:

a) The HF treatment causes acid corrosion of the smooth surface with the formation of a largenumber of pits. The ensuing posttreatment with a mixed HF + H_2O_2 solution smooths the pit edges, although a too low HF concentration tends to leave the sharp edges and sharp spines.

b) A posttreatment solution lacking HF and containing only H_2O_2 is ineffective for eliminating the sharp edges and sharp spines, although the reason for this remains unknown.

c) The pore size of the pits can be varied by varying the HF concentration and treatment time in the pretreatment.

d) When the posttreatment solution of the method according to the present invention is used, the silver gray color of the substrate remains completely unchanged, which provides an excellent appearance.

Effects of the Invention

As the preceding description has shown, the present invention can provide an excellent appearance and an excellent adhesive strength between connective tissue and the surface of the biorepair member. The present invention achieves these results by subjecting the embedding surface of a Ti or Ti alloy biorepair member to an acid treatment in order to provide thereon a large number of irregularly shaped microscopic depressions with an average diameter of 1 ~ 10 μm and an average depth of 0.5 to 5 μm. This acid treatment consists simply of an acid corrosion pretreatment using ordinary hydrofluoric acid and an ensuing posttreatment using ordinary hydrofluoric acid and hydrogen peroxide. This method is simple and highly productive and permits the surface roughness to be adjusted by varying the HF concentration and treatment time during the pretreatment step.

4. Brief Description of the Drawings

Figure 1 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Comparative Example 1 (no treatment, mirror surface as presented). Figure 2 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Comparative Example 2. Figure 3 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Example 1. Figure 4 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Example 2. Figure 5 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Example 3. Figure 6 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Example 4. Figure 7 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Example 5. Figure 8 contains an electron micrograph (2,000×) of the structure of the crystals on the surface in Experimental Example 1. Figure 9 contains an electron micrograph of the structure of the crystals on the surface in Experimental Example 2.

Figure 1.

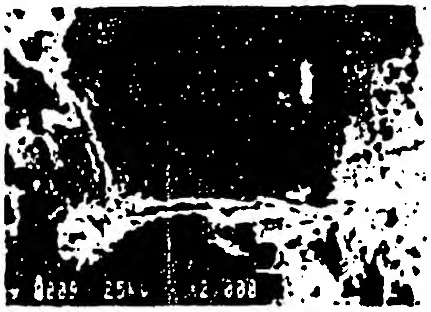


Figure 2.

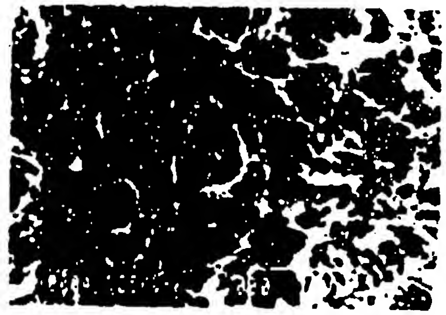


Figure 3.

Figure 4.

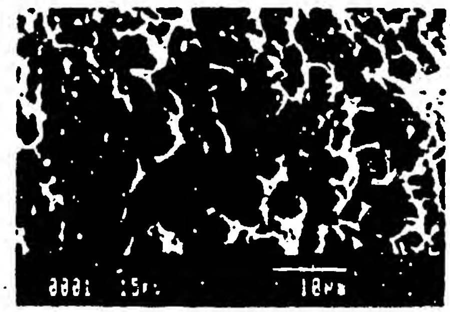


Figure 5.

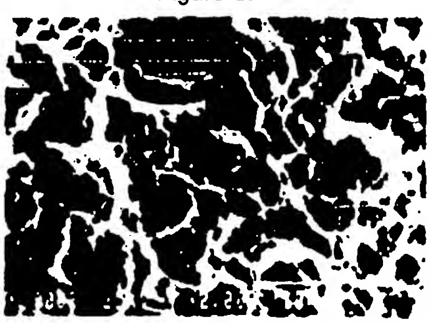


Figure 6.

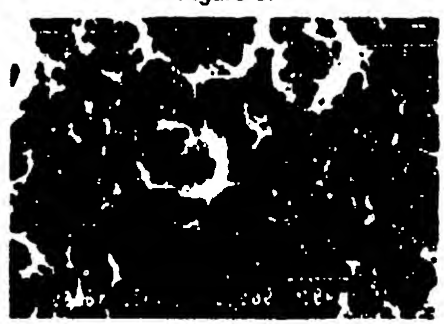


Figure 7.

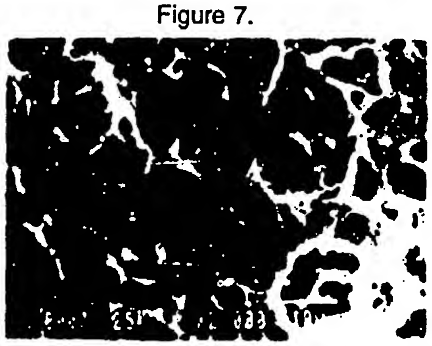


Figure 8.

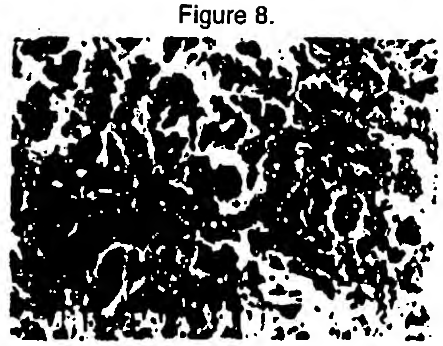


Figure 9.